

Device for purifying I.C. engine exhaust gas contains a nitrogen monoxide production unit to enrich the exhaust gas fed to the ammonia production catalyst with nitrogen monoxide during ammonia production operating phases

Patent number: DE19922961

Publication date: 2000-11-23

Inventor: VOIGTLAENDER DIRK (DE); WEIBEL MICHEL (DE); WEINICH MARKO (DE); GUENTHER JOSEF (DE); KRUTZSCH BERND (DE); SCHOEN CHRISTOF (DE)

Applicant: DAIMLER CHRYSLER AG (DE)

Classification:

- **international:** B01D53/86; B01D53/94; F01N3/20

- **europaean:** B01D53/94F2D; F01N3/20D

Application number: DE19991022961 19990519

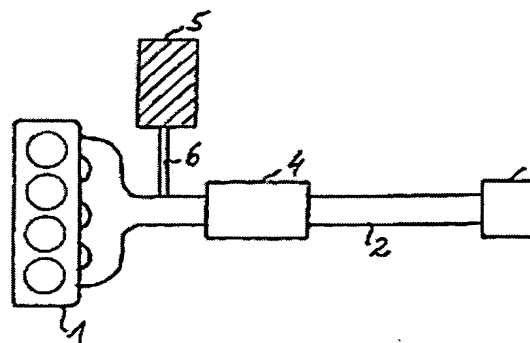
Priority number(s): DE19991022961 19990519

Also published

WO007
EP1099

Abstract of DE19922961

A nitrogen monoxide production unit enriches the exhaust gas fed to the ammonia production catalyst with nitrogen monoxide during ammonia production operating phases. Exhaust gas purification device comprises an ammonia production catalyst (4) for producing ammonia using the components of at least one part of the exhaust gas emitted from the engine (1) during ammonia-producing operating phases; a nitrogen oxide reduction catalyst (3) connected to the ammonia-producing catalyst to reduce nitrogen oxides produced in the emitted exhaust gas using the ammonia produced as reductant; and a nitrogen monoxide production unit (5) which enriches the exhaust gas fed to the ammonia production catalyst (4) with nitrogen monoxide during ammonia production operating phases. Preferred Features: The nitrogen monoxide production unit contains a plasma generator to oxidize nitrogen contained in the gas stream into nitrogen monoxide.



THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Off nl gungsschrift**
⑩ **DE 199 22 961 A 1**

⑥1 Int. Cl. 7:
B 01 D 53/86
B 01 D 53/94
F 01 N 3/20

②1 Aktenzeichen: 199 22 961.9
②2 Anmeldetag: 19. 5. 1999
④3 Offenlegungstag: 23. 11. 2000

DE 199 22 961 A 1

⑦1 Anmelder:
DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart, DE

⑦2 Erfinder:
Weinich, Marko, 70374 Stuttgart, DE; Kruttsch,
Bernd, Dr., 73770 Denkendorf, DE; Weibel, Michel,
Dr., 70619 Stuttgart, DE; Voigtländer, Dirk, Dr.,
70825 Korntal-Münchingen, DE; Schön, Christof,
Dr., 73630 Remshalden, DE; Günther, Josef,
Dipl.-Ing., 71563 Affalterbach, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE 198 20 682 A1
DE 196 45 689 A1
DE 195 10 804 A1
US 57 78 667
EP 05 10 498 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Abgasreinigungsanlage mit interner Ammoniakherzeugung zur Stickoxidreduktion

⑤7 Die Erfindung bezieht sich auf eine Abgasreinigungs-
anlage zur Reinigung des Abgases einer Verbrennungs-
quelle wenigstens von darin enthaltenen Stickoxiden mit
einem Ammoniakherzeugungskatalysator zur Erzeugung
von Ammoniak unter Verwendung von Bestandteilen we-
nigstens eines Teils des von der Verbrennungsquelle
emittierten Abgases während Ammoniakherzeugungs-Be-
triebsphasen und mit einem nachgeschalteten Stickoxid-
reduktionskatalysator zur Reduktion von im emittierten
Abgas der Verbrennungsquelle enthaltenen Stickoxiden
unter Verwendung des erzeugten Ammoniaks als Reduk-
tionsmittel.

Erfindungsgemäß beinhaltet die Abgasreinigungsanlage
eine verbrennungsquellenexterne Stickstoffmonoxid-Er-
zeugungseinheit zur Anreicherung des dem Ammoniak-
herzeugungskatalysator zugeführten Abgases mit erzeug-
tem Stickstoffmonoxid während der Ammoniakherzeug-
ungs-Betriebsphasen.

Verwendung z. B. zur Reinigung des Abgases vorwiegend
mager betriebener Kraftfahrzeug-Verbrennungsmotoren
von darin enthaltenen Stickoxiden.

DE 199 22 961 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf eine Abgasreinigungsanlage zur Reinigung des Abgases einer Verbrennungsquelle wenigstens von darin enthaltenen Stickoxiden nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Abgasreinigungsanlagen dieser Art werden insbesondere zur Abgasreinigung bei Kraftfahrzeug-Verbrennungsmotoren verwendet und sind z. B. in den Offenlegungsschriften EP 0 802 315 A2 und WO 97/17532 A1 beschrieben. Sie beinhalten einen Stickoxidreduktionskatalysator zur selektiven katalytischen Reduktion von im emittierten Abgas der Verbrennungsquelle enthaltenen Stickoxiden unter Verwendung von Ammoniak als Reduktionsmittel, abgekürzt als SCR-Verfahren bezeichnet. Um den Ammoniak oder ein Vorläuferprodukt nicht als Vorrat in einem Tank bereithalten zu müssen, ist dem Stickoxidreduktionskatalysator ein Ammoniakherstellungskatalysator vorgeschaltet, der den benötigten Ammoniak unter Verwendung von Bestandteilen wenigstens eines Teils des von der Verbrennungsquelle emittierten Abgases während entsprechender Ammoniakherstellungs-Betriebsphasen intern erzeugt, speziell durch eine Synthesereaktion von Wasserstoff und Stickstoffmonoxid. In diesen Ammoniakherstellungs-Betriebsphasen wird für das dem Ammoniakherstellungskatalysator zugeführte Abgas ein fettes Luftverhältnis eingestellt, um ausreichend Wasserstoff zur Verfügung zu haben. Unter fettem und magerem Luftverhältnis, auch Lambda-Wert genannt, wird hierbei wie üblich eine von der stöchiometrischen Zusammensetzung in Richtung kraftstoffreich bzw. sauerstoffreich abweichende Zusammensetzung des Abgases bzw. des zugehörigen, in der Verbrennungsquelle verbrannten Brennstoffgemischs verstanden. Dabei wird unter anderem schon aus Kraftstoffverbrauchsgründen angestrebt, die Verbrennungsquelle möglichst viel im Magerbetrieb und möglichst wenig im Fettbetrieb zu betreiben, z. B. dadurch, daß längere Magerbetriebsphasen mit kurzzeitigen Fettbetriebsphasen abwechseln oder im Fall einer mehrzylindrigen Brennkraftmaschine nur ein Teil der Zylinder bevorzugt ebenfalls nur zeitweise fett, die übrigen Zylinder dagegen kontinuierlich mager betrieben werden.

Als Ammoniakherstellungskatalysator wird üblicherweise ein Dreiwegekatalysator eingesetzt, der als Katalysatormaterial z. B. Pt und/oder Rh auf einem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger beinhaltet, das geeignet ist, die Synthesereaktion von Wasserstoff und Stickstoffmonoxid zu Ammoniak zu katalysieren. Eine Schwierigkeit bei dieser Abgasreinigungstechnik mit interner Ammoniakherzeugung liegt darin, daß von den beiden zur Ammoniakherzeugung benötigten Abgasbestandteilen Wasserstoff und Stickstoffmonoxid der Gehalt an Wasserstoff mit fetter werdender Abgaszusammensetzung zunimmt, derjenige an Stickstoffmonoxid jedoch abnimmt. Um ausreichend Wasserstoff für die Ammoniakherzeugung im Abgas zur Verfügung zu haben, ist die Einstellung einer fetten Abgaszusammensetzung erforderlich, was üblicherweise durch die Einstellung eines entsprechenden Betriebszustands der Verbrennungsquelle bewirkt wird. Das dann von der Verbrennungsquelle emittierte, fette Abgas weist jedoch nur eine relativ niedrige Stickstoffmonoxidkonzentration auf, was ohne weitere Maßnahmen die Synthesereaktion limitiert. Andererseits ist es wünschenswert, während dieser Fettbetriebsphasen soviel Ammoniak wie möglich erzeugen zu können, um die Dauer der Fettbetriebsphasen aus Kraftstoffverbrauchsgründen möglichst gering zu halten.

Der Erfindung liegt daher als technisches Problem die Bereitstellung einer Abgasreinigungsanlage der eingangs genannten Art zugrunde, mit der sich in entsprechenden Ammoniakherstellungs-Betriebsphasen mit fetter Zusammen-

setzung des dem Ammoniakherstellungskatalysator zugeführten Abgases eine hohe Ausbeute an synthetisiertem Ammoniak zur Verwendung als Stickoxid-Reduktionsmittel erzielen läßt.

Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung einer Abgasreinigungsanlage mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Diese Anlage weist außerhalb der Verbrennungsquelle eine Stickstoffmonoxid-Erzeugungseinheit auf, welche während der Ammoniakherstellungs-Betriebsphasen das dem Ammoniakherstellungskatalysator zugeführte Abgas mit von ihr erzeugtem Stickstoffmonoxid anreichert. Auf diese Weise steht für die Ammoniakherzeugung im Ammoniakherstellungskatalysator zusätzlich zu der Stickoxidsmenge, die schon durch den Verbrennungsvorgang in der Verbrennungsquelle geliefert wird, jedoch aufgrund der fetten Zusammensetzung des verbrannten Brennstoffgemischs begrenzt ist, zusätzliches, außerhalb der Verbrennungsquelle erzeugtes Stickstoffmonoxid zur Verfügung. Dadurch läßt sich Ammoniak mit hoher Ausbeute während der Ammoniakherstellungs-Betriebsphasen mit fetter Zusammensetzung des dem Ammoniakherstellungskatalysator zugeführten Abgases gewinnen, so daß diese Fettbetriebsphasen relativ kurz gehalten werden können, was den Brennstoffverbrauch gering hält.

Als Stickstoffmonoxid-Erzeugungseinheit kann prinzipiell jede beliebige, dem Fachmann geläufige derartige Einheit verwendet werden. In einer Weiterbildung der Erfindung gemäß Anspruch 2 beinhaltet sie einen Plasmagenerator, mit dem das Stickstoffmonoxid durch plasmatechnische Oxidation von Stickstoff erzeugt wird, der in einem zugeführten Gasstrom enthalten ist, bei dem es sich insbesondere um einen Luftstrom oder einen von wenigstens einem Teil des von der Verbrennungsquelle emittierten Abgases gebildeten Abgasstrom handeln kann.

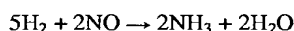
Eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung ist in den Zeichnungen veranschaulicht und wird nachfolgend beschrieben.

Hierbei zeigen:

Fig. 1 ein schematisches Blockdiagramm einer Brennkraftmaschine mit zugeordneter Abgasreinigungsanlage und

Fig. 2 ein Diagramm zur qualitativen Darstellung der Gehalte an Wasserstoff und Stickstoffmonoxid im Abgas der Brennkraftmaschine von Fig. 1 in Abhängigkeit vom Luft/Kraftstoff-Verhältnis des verbrannten Gemischs.

Fig. 1 zeigt schematisch eine Vierzylinder-Brennkraftmaschine 1, wie sie beispielsweise in einem Kraftfahrzeug eingesetzt werden kann, und Komponenten einer zugehörigen Abgasreinigungsanlage, so weit sie hier speziell interessieren. Im gezeigten Beispiel wird das in den vier Zylindern der Brennkraftmaschine 1 erzeugte Abgas in einem einkanalen Abgasstrang 2 gesammelt und über diesen abgeführt. Zur Reinigung des Abgases von enthaltenen Stickoxiden ist im Abgasstrang 2 ein Stickoxidreduktionskatalysator 3 üblicher Bauart angeordnet, der zur katalytischen Stickoxidreduktion unter Einsatz von Ammoniak als Reduktionsmittel ausgelegt ist. Der benötigte Ammoniak wird im laufenden Betrieb von einem vorgeschalteten Ammoniakherstellungskatalysator 4 aus Wasserstoff und Stickstoffmonoxid nach der Synthesereaktion



unter der Wirkung eines geeigneten Katalysatormaterials synthetisiert. Der Ammoniakherstellungskatalysator 4 kann beispielsweise bekanntermaßen von einem gängigen Dreiwegekatalysator mit einem geeigneten Pt- und/oder Rh-Katalysatormaterial auf einem Al_2O_3 -Träger gebildet sein.

Um auf diese Weise ausreichend Ammoniak erzeugen

und damit eine Bevorratung von Ammoniak oder eines Vorläuferproduktes, wie Hamstoff, vermeiden oder jedenfalls signifikant verringern zu können, muß der dem Ammoniak-erzeugungskatalysator 4 zugeführte Abgasstrom entsprechende Mengen an Wasserstoff und Stickstoffmonoxid enthalten, wobei das theoretische Verhältnis von Wasserstoff zu Stickstoffmonoxid gemäß der obigen Synthesegleichung 5 : 2 beträgt. Damit das von der Brennkraftmaschine 1 emittierte Abgas genügend Wasserstoff enthält, so daß kein zusätzlicher Wasserstoff von außen zugeführt werden muß, wird die Brennkraftmaschine 1 durch ein nicht gezeigtes Motorsteuergerät während Ammoniak-erzeugungs-Betriebsphasen mit einem fetten Luft/Kraftstoff-Gemisch, d. h. mit einem Luft/Kraftstoff-Verhältnis λ kleiner als der stöchiometrische Wert eins betrieben.

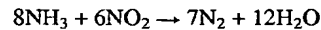
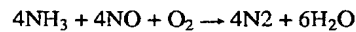
Im Diagramm von Fig. 2 ist qualitativ veranschaulicht, daß die Wasserstoffkonzentration im Abgas der Brennkraftmaschine 1 mit vom stöchiometrischen Wert eins fallendem Lambdawert λ , d. h. mit fetter werdender Abgaszusammensetzung, signifikant ansteigt, so daß sich die jeweils erforderliche Wasserstoffmenge durch Einstellen eines entsprechend niedrigen Lambdawertes λ bereitstellen läßt. Fig. 2 ist jedoch des weiteren zu entnehmen, daß mit vom stöchiometrischen Wert eins abfallendem Lambdawert λ die Stickstoffmonoxidkonzentration im Abgas der Verbrennungsquelle 1 deutlich sinkt. Genauer gesagt besitzt die entsprechende Stickstoffmonoxid-Kennlinie, wie in Fig. 2 qualitativ dargestellt, ein Maximum bei einem Lambdawert λ von etwa 1,1, d. h. im Bereich magerer Abgaszusammensetzung.

Es zeigt sich, daß in vielen Fällen nach Einstellung desjenigen Lambdawertes λ , der zur Bereitstellung des benötigten Wasserstoffs erforderlich ist, die dann im Abgas fetter Zusammensetzung enthaltene Stickstoffmonoxidsmenge für eine optimale Ammoniakausbeute zu gering ist. Um dies zu kompensieren, weist die Abgasreinigungsanlage eine außerhalb der Brennkraftmaschine 1 angeordnete Stickstoffmonoxid-Erzeugungseinheit 5 auf, die zusätzliches Stickstoffmonoxid erzeugen kann, das über eine Einspeiseleitung 6 stromaufwärts des Ammoniak-erzeugungskatalysators 4 dem Abgasstrom beigemischt wird. Dadurch wird das von der Brennkraftmaschine 1 emittierte Abgas fetter Zusammensetzung, das bereits eine zur Erzeugung der gewünschten Ammoniakmenge ausreichende Wasserstoffkonzentration aufweist, zusätzlich zu der begrenzten Stickstoffmonoxidsmenge, die durch den Verbrennungsvorgang in der Brennkraftmaschine 1 selbst bereitgestellt wird, mit dem von der Stickstoffmonoxid-Erzeugungseinheit 5 erzeugten Stickstoffmonoxid so weit angereichert, daß im Ammoniak-erzeugungskatalysator 4 Ammoniak aus den beiden im zugeführten Abgas enthaltenen Bestandteilen Wasserstoff und Stickstoffmonoxid mit optimaler Ausbeute synthetisiert werden kann.

Der im Ammoniak-erzeugungskatalysator 4 erzeugte Ammoniak gelangt mit dem Abgasstrom in den nachgeschalteten Stickoxidreduktionskatalysator 3. Soweit dort das Abgas in dieser Betriebssituation noch geringe Mengen an Stickoxiden enthält, werden diese mit einem Teil des Ammoniaks als Reduktionsmittel umgesetzt. Der übrige Ammoniak wird im Stickoxidreduktionskatalysator 3 zwischengespeichert, wozu dieser eine entsprechende Ammoniak-speicherfähigkeit besitzt. Alternativ kann dem Stickoxidreduktionskatalysator 3 ein separater Ammoniak-zwischenspeicher herkömmlichen Typs vorgeschaltet sein, z. B. in Form eines Ammoniakadsorptionskatalysators.

Sobald auf diese Weise während einer Ammoniak-erzeugungs-Betriebsphase eine genügende Ammoniakmenge erzeugt und zwischengespeichert wurde, schaltet das nicht gezeigte Steuergerät auf eine Magerbetriebsphase um, in wel-

cher es die Brennkraftmaschine 1 mit magerem Luft/Kraftstoff-Gemisch betreibt und die Stickstoffmonoxid-Erzeugungseinheit 5 abgeschaltet hält. In dieser Magerbetriebsphase erfüllt der Ammoniak-erzeugungskatalysator 4, wenn er von einem Dreiwegekatalysator gebildet ist, die übliche Magerbetrieb-Abgasreinigungsfunktion eines solchen Dreiwegekatalysators, und die im Abgas durch den Magerbetrieb in erhöhter Menge vorliegenden Stickoxide werden im Stickoxidreduktionskatalysator 3 durch selektive katalytische Reduktion mit dem zwischengespeicherten Ammoniak als Reduktionsmittel nach den folgenden Reaktionsgleichungen,



in Stickstoff und Wasser umgesetzt. In dieser Weise wird das System periodisch abwechselnd mit magerem und fettem Lambdawert λ , d. h. Luftverhältnis, betrieben.

In einer alternativen Ausführungsform der Erfindung werden nicht alle Zylinder der Brennkraftmaschine mit gleichem Luftverhältnis betrieben, sondern es wird nur ein Teil der Zylinder wenigstens zeitweise zwecks Ammoniak-erzeugung fett betrieben, während die übrigen Zylinder kontinuierlich im Magerbetrieb gefahren werden. Der Abgasstrom wird entsprechend in wenigstens zwei parallele Zweige aufgeteilt, und der Ammoniak-erzeugungskatalysator wird samt der zugehörigen Stickstoffmonoxid-Erzeugungseinheit an demjenigen Abgasleitungs-zweig angeordnet, der das Abgas der wenigstens teilweise fett betriebenen Zylinder führt. Dabei können die letztgenannten Zylinder entweder, kontinuierlich fett oder periodisch abwechselnd fett und mager betrieben werden. Die verschiedenen Abgasleitungs-zweige werden dann vor dem Eingang des Stickoxidreduktionskatalysators wieder zusammengeführt.

Die Stickstoffmonoxid-Erzeugungseinheit 5 beinhaltet in einer bevorzugten Realisierung einen Plasmagenerator, mit dem bei Aktivierung ein heißes Plasma erzeugt wird. Ein der Stickstoffmonoxid-Erzeugungseinheit 5 zugeführter, stickstoffhaltiger Gasstrom wird durch das heiße Plasma hindurchgeleitet, wobei unter der Wirkung des Plasmas der im Gasstrom enthaltene Stickstoff zu Stickstoffmonoxid oxidiert wird. Das dadurch gebildete Stickstoffmonoxid wird dann mit dem Gasstrom über die Einspeiseleitung 6 dem von der Brennkraftmaschine 1 kommenden Abgasstrom beigemischt, so daß dieser mit dem plasmatechnisch erzeugten Stickstoffmonoxid angereichert wird. Als dem Plasma zugeführter, stickstoffhaltiger Gasstrom kann ein von der Außenumgebung angesaugter Luftstrom oder ein Abgas-teilstrom verwendet werden, der aus einem Teil des von der Verbrennungsquelle 1 emittierten Abgases besteht. Die hierzu jeweils erforderlichen Strömungsführungsmittel, wie eine Luftansaugleitung oder eine Abgasabzweigleitung, die vom Abgasstrang 2 an einer stromaufwärts von der Mündungsstelle der Einspeiseleitung 6 gelegenen Stelle abgeht und zum Plasmagenerator 5 führt, sind dem Fachmann geläufig und daher nicht näher gezeigt.

Es versteht sich, daß sich die Erfindung nicht nur für Brennkraftmaschinen von Kraftfahrzeugen, sondern auch für beliebige andere stationäre oder stationäre Verbrennungsquellen nutzbringend einsetzen läßt. In jedem Fall wird durch die erfindungsgemäße Verwendung der Stickstoffmonoxid-Erzeugungseinheit extern von der Verbrennungsquelle erreicht, daß während der Ammoniak-erzeugungs-Betriebsphasen mit fetter Zusammensetzung des in den Ammoniak-erzeugungskatalysator geleiteten Abgases mehr Ammoniak synthetisiert werden kann als ohne diese

zusätzliche Stickstoffmonoxiderzeugung, wodurch sich der Anteil von Fett- zu Magerbetriebsphasen für die vorliegende Abgasreinigungstechnik mit selektiver katalytischer Stickoxidreduktion unter Einsatz von intern erzeugtem Ammoniak verringern läßt. Der Brennstoffmehrerverbrauch durch den Fettbetrieb für die interne Ammoniakherzeugung fällt dadurch vergleichsweise gering aus. Es versteht sich, daß durch entsprechende weitere Abgasreinigungskomponenten je nach Anwendungsfall weitere Abgasreinigungsfunktionen neben der explizit beschriebenen Stickoxidreduktion vorgesehen sein können. Des weiteren kann, wenn sich dies als zweckmäßig erweisen sollte, Ammoniak oder ein Vorläuferprodukt zusätzlich in gewisser Menge von außen in den Abgasstrang zudosiert werden, wobei sich die zu bevorzogene Menge an Ammoniak bzw. dem Vorläuferprodukt durch die interne Ammoniakherzeugung geringer halten läßt als ohne die interne Ammoniaksynthese.

Patentansprüche

1. Abgasreinigungsanlage zur Reinigung des Abgases einer Verbrennungsquelle, insbesondere eines Kraftfahrzeug-Verbrennungsmotors, wenigstens von darin enthaltenen Stickoxiden mit
 - einem Ammoniakherzeugungskatalysator (4) zur Erzeugung von Ammoniak unter Verwendung von Bestandteilen wenigstens eines Teils des von der Verbrennungsquelle (1) emittierten Abgases während Ammoniakherzeugungs-Betriebsphasen und
 - einem dem Ammoniakherzeugungskatalysator nachgeschalteten Stickoxidreduktionskatalysator (3) zur Reduktion von im emittierten Abgas der Verbrennungsquelle enthaltenen Stickoxiden unter Verwendung des erzeugten Ammoniaks als Reduktionsmittel,
 gekennzeichnet durch
 - eine verbrennungsquellenexterne Stickstoffmonoxid-Erzeugungseinheit (5) zur Anreicherung des dem Ammoniakherzeugungskatalysator (4) zugeführten Abgases mit von ihr erzeugtem Stickstoffmonoxid während der Ammoniakherzeugungs-Betriebsphasen.
2. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 1, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die Stickstoffmonoxid-Erzeugungseinheit (5) einen Plasmagenerator zur plasmatechnischen Oxidation von in einem zugeführten Gasstrom enthaltenem Stickstoff in Stickstoffmonoxid beinhaltet.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

